

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6643710号
(P6643710)

(45) 発行日 令和2年2月12日 (2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月9日 (2020.1.9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 7 2 B

G O 3 F 7/42 (2006.01)

G O 3 F 7/42

G O 1 N 23/223 (2006.01)

G O 1 N 23/223

G O 1 N 23/2204 (2018.01)

G O 1 N 23/22 3 2 0

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-12558 (P2016-12558)
 (22) 出願日 平成28年1月26日 (2016.1.26)
 (65) 公開番号 特開2017-135204 (P2017-135204A)
 (43) 公開日 平成29年8月3日 (2017.8.3)
 審査請求日 平成30年12月28日 (2018.12.28)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニック I P マネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100118924
 弁理士 廣幸 正樹
 (72) 発明者 島田 和哉
 大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号
 パナソニック環境エンジニアリング株式会
 社内
 (72) 発明者 西川 晴香
 大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号
 パナソニック環境エンジニアリング株式会
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト成分濃度測定装置および濃度測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

N Q D (ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル) とノボラック樹脂を含むフォトレジストと、

硫黄元素を含まないフォトレジスト剥離液が使用されるフォトレジスト剥離液槽を有するフォトレジスト剥離装置に用いられるフォトレジスト成分濃度測定装置であって、

前記フォトレジスト剥離液中の硫黄元素の量を蛍光 X 線測定装置で測定することを特徴とするフォトレジスト成分濃度測定装置。

【請求項 2】

蛍光 X 線測定装置の測定量からフォトレジスト剥離液中のフォトレジスト成分濃度を算出する算出手段を備えることを特徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト成分濃度測定装置。

10

【請求項 3】

前記フォトレジスト剥離液槽内に連通した引出配管と、前記引出配管に設けられる測定手段で測定することを特徴とする請求項 2 記載のフォトレジスト成分濃度測定装置。

【請求項 4】

前記引出配管に連通された X 線透過配管を備えることを特徴とする請求項 3 記載のフォトレジスト成分濃度測定装置。

【請求項 5】

前記引出配管から吐出される前記フォトレジスト剥離液を受ける測定容器を備えること

20

を特徴とする請求項3記載のフォトリソグرافی成分濃度測定装置。

【請求項6】

NQD（ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル）とノボラック樹脂を含むフォトリソグرافی成分濃度測定装置、

硫黄元素を含まないフォトリソグرافی剥離液が使用され、フォトリソグرافی剥離液槽を有するフォトリソグرافی剥離装置に用いられるフォトリソグرافی成分濃度測定方法であって、

前記フォトリソグرافی剥離液中の硫黄元素の量を蛍光X線測定装置で測定することを特徴とするフォトリソグرافی成分濃度測定方法。

【請求項7】

前記硫黄元素の量から前記フォトリソグرافی剥離液中のフォトリソグرافی成分の濃度を算出する算出工程を含むことを特徴とする請求項6記載のフォトリソグرافی成分濃度測定方法。

10

【請求項8】

前記フォトリソグرافی剥離液槽内から前記フォトリソグرافی剥離液を取り出しその取り出された流動する前記フォトリソグرافی剥離液の硫黄元素の量を測定することを特徴とする請求項7記載のフォトリソグرافی成分濃度測定方法。

【請求項9】

前記フォトリソグرافی剥離液槽内から前記フォトリソグرافی剥離液を取り出し、取り出された前記フォトリソグرافی剥離液を一度測定容器に貯留した後に硫黄元素の量を測定することを特徴とする請求項7記載のフォトリソグرافی成分濃度測定方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトリソグラフィに用いられるフォトリソグرافی剥離液中のフォトリソグرافی成分濃度を測定するフォトリソグرافی成分濃度測定装置および濃度測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ICやLSI等では、半導体素子の高集積化とチップサイズの縮小化に伴い、配線回路の微細化及び多層化が進んでいる。また、このような微小部品だけでなく、液晶ディスプレイ等のFPD（Flat Panel Display）でも画素の形成には、微小な配線回路を必要とする。このような微小配線回路を作製するためには、フォトリソグラフィの技術が必須である。

30

【0003】

フォトリソグラフィでは、配線回路にするための材料膜を形成し、その膜上にフォトリソグرافیレジストを塗布する。そして、フォトリソグرافیレジストを配線に応じたパターンに感光させ、除去した後、材料膜をエッチングする。最後にフォトリソグرافیレジストを除去する。ポジ型フォトリソグرافیレジストでは、感光したフォトリソグرافیレジストを除去するために、フォトリソグرافی剥離液が用いられる。

【0004】

フォトリソグرافی剥離液は、ある程度繰り返し使用されるため、徐々にフォトリソグرافیレジスト濃度が高まる。フォトリソグرافی剥離液を繰り返し使用するのには、経済的な問題である。また、ある程度フォトリソグرافیレジスト濃度が高まると、使用をやめるのは、製品の品質上の問題である。

40

【0005】

つまり、フォトリソグرافی剥離液は、使用されている最中に、フォトリソグرافیレジスト濃度をモニタし、所定の濃度以上になったら、全部若しくは一部を交換することが必要となる。

【0006】

フォトリソグرافی剥離液中のフォトリソグرافیレジスト濃度の測定には、いくつかの方法が考えられる。大量生産を行う工場においては、短時間で、ある程度の精度で、フォトリソグرافیレジスト濃度を決定できる方法が必要とされる。

【0007】

50

特許文献 1 には、フォトレジスト剥離液中のフォトレジスト濃度を吸光度から求める方法が開示されている。この方法では、フォトレジスト剥離液中のフォトレジスト濃度の上昇に応じて、吸光度が高くなるという現象を利用する。つまり、予めフォトレジスト濃度の分かったフォトレジスト剥離液の吸光度を求めておき、それを検量線として、フォトレジスト濃度を決定する。

【 0 0 0 8 】

しかし、吸光度による濃度測定では、フォトレジスト濃度は一定であっても、フォトレジスト剥離液の吸光度は時間と共に変化するという課題がある。これはフォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジストが徐々に低分子に分解され、吸光スペクトルのピークが低波長側にシフトするためと考えられる。

10

【 0 0 0 9 】

また、吸光度による濃度測定では、被測定物の温度管理が重要になる。

【 0 0 1 0 】

実際の製造プロセスでは、数週間に渡って、フォトレジスト剥離液を継ぎ足しながら生産を継続する。つまり、さまざまな吸光スペクトルを持つ、溶解したフォトレジストの分解成分がフォトレジスト剥離液中には混在することとなる。すると、特許文献 1 の方法では、正確なフォトレジスト濃度を測定するのは困難であると言える。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 1 】

20

【特許文献 1】特開平 0 7 - 2 3 5 4 8 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

特許文献 1 は、吸光度を用いる方法である。フォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジストは徐々に低分子に分解され、吸光スペクトルのピークが低波長側にシフトする。その結果、フォトレジスト剥離液中には、さまざまな吸光スペクトルを持つ、フォトレジスト成分の分子が混在することとなる。

【 0 0 1 3 】

その結果、吸光度を用いる方法では予め求めておいた検量線が、時間と共に利用できなくなり、正確さに欠け、フォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジスト濃度を正確に把握することができないという課題を有していた。また、フォトレジスト剥離液のフォトレジスト成分が分解することによって色味が変化して、濃度測定に誤差を生じさせるという課題を有していた。

30

【 0 0 1 4 】

本発明は、このような従来の課題を解決するものであり、フォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジストが徐々に低分子に分解されても、フォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジスト濃度を正確に、精度良く測定することができるフォトレジスト成分濃度測定装置、およびフォトレジスト成分濃度測定方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【 0 0 1 5 】

そして、この目的を達成するために、本発明は、フォトレジストに含まれていて、かつフォトレジスト剥離原液に含まれない元素を特定し、その特定された特定元素のフォトレジスト剥離液中の濃度を測定する構成にしたものであり、これにより所期の目的を達成するものである。

【 0 0 1 6 】

具体的には、特定元素を硫黄とするものであり、また、より具体的には、硫黄の量を蛍光 X 線で測定するものである。また、より具体的には、蛍光 X 線の測定量からフォトレジスト剥離液中のフォトレジスト成分濃度を算出するものである。

【 0 0 1 7 】

50

フォトレジストに含まれてフォトレジスト剥離原液に含まれずフォトレジスト剥離液中で分解、あるいは変化しない成分を特定し、その特定された成分のフォトレジスト剥離液中の濃度を測定する構成にしたものである。

【0018】

その構成により、フォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジスト、すなわちフォトレジスト剥離液中の溶解レジスト濃度を正確に、精度良く測定することができるものである。

【0019】

特定された特定成分としては、例えば、フォトレジストの感光材成分に硫黄を含有し、フォトレジスト剥離原液に硫黄を含有しない場合には、硫黄がある。

10

【0020】

特定された特定成分としては、フォトレジストが含有しフォトレジスト剥離原液には含まれず、フォトレジスト剥離液中で分解されなければ良く、元素でも、或いは化学物質、あるいは化学成分でも良い。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、フォトレジストに含まれてフォトレジスト剥離原液に含まれない元素を特定し、その特定された特定元素のフォトレジスト剥離液中の濃度を測定する構成にしたものである。

【0022】

20

これにより、フォトレジスト剥離液中のフォトレジスト濃度であるフォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジスト濃度、すなわち溶解フォトレジスト濃度を正確に、精度良く測定することができるフォトレジスト成分濃度測定装置、およびフォトレジスト成分濃度測定方法を提供することができる。

【0023】

また、フォトレジスト剥離液のフォトレジスト成分が分解することによって色味が変化しても、濃度測定に誤差を生じさせない。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明に係るフォトレジスト成分濃度測定装置が組み込まれたフォトレジスト剥離装置の構成を示す図である。

30

【図2】フォトレジスト成分濃度測定装置の構成を示す図である。

【図3】フォトレジスト剥離液中の硫黄濃度を蛍光X線で計測した実験結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下に本発明に係るフォトレジスト成分濃度測定装置について図面を用いて説明を行う。なお、以下の説明は本発明の一実施形態を例示するものであり、本発明は以下の説明に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて自由に改変することができる。

40

【0026】

図1には、本実施の形態に係るフォトレジスト成分濃度測定装置を組み込んだ、フォトレジスト剥離装置50の構成を示す。フォトレジスト剥離装置50は、フォトレジスト剥離液槽52と、被処理物60を搬送するコンベア54と、被処理物60にフォトレジスト剥離液Mを散布するシャワー56と、フォトレジスト成分濃度測定装置10を有する。

【0027】

フォトレジスト剥離装置50は、以下のように動作する。被処理物60は、コンベア54上に載置され、移送される。そして、フォトレジスト剥離液槽52上でフォトレジスト剥離液Mが散布され、フォトレジストが剥離される。フォトレジスト剥離液Mは循環使用される。

50

【 0 0 2 8 】

フォトレジストに含まれてフォトレジスト剥離原液に含まれずフォトレジスト剥離液中で分解、あるいは変化しない成分を特定する。その特定された特定成分としては、フォトレジストが含有しフォトレジスト剥離原液に含まれず、フォトレジスト剥離液中で分解、あるいは変化されなければ良く、元素でも、或いは化学物質、あるいは化学成分でも良い。なお、ここでフォトレジスト剥離原液とは、調製後の未使用のフォトレジスト剥離液をいう。

【 0 0 2 9 】

例えば、フォトレジストが感光剤のNQD（ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル）と高分子樹脂のノボラック樹脂を含む場合は、フォトレジストは硫黄、すなわち硫黄元素を含むことになる。

10

【 0 0 3 0 】

例えば、フォトレジスト剥離原液をMEA（モノエタノールアミン）とBDG（ジエチレングリコールモノブチルエーテル）と水の組成とした場合は、フォトレジスト剥離原液は硫黄、すなわち硫黄元素を含まないことになる。

【 0 0 3 1 】

フォトレジストに含まれてフォトレジスト剥離原液に含まれない成分、或いは元素を硫黄元素と特定すれば、硫黄を含有する成分がフォトレジスト剥離液中で分解等により変化しても硫黄元素そのものは変化することがない。

【 0 0 3 2 】

したがって、その特定された特定元素である硫黄元素のフォトレジスト剥離液中の濃度を測定することにより、フォトレジスト剥離液中のフォトレジスト濃度であるフォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジスト濃度、すなわち溶解フォトレジスト濃度を算出でき、フォトレジスト剥離液中に溶解したフォトレジスト濃度を正確に、精度良く測定することができることとなる。

20

【 0 0 3 3 】

循環使用されるフォトレジスト剥離液Mは、フォトレジスト剥離液槽52に貯留されており、ポンプ56aによってシャワー配管56bを介して、シャワー56に送られる。なお、シャワー配管56bには、フィルタ56cが備えられていると望ましい。フォトレジストの固形分等により目詰りを防止できるからである。

30

【 0 0 3 4 】

そして、被処理物60のフォトレジストを剥離した後、フォトレジスト剥離液槽52に戻る。このようにフォトレジスト剥離液Mは循環的に利用される。フォトレジスト剥離液M中のフォトレジストは、剥離された後フォトレジスト剥離液Mに溶解する。

【 0 0 3 5 】

これによって、フォトレジスト剥離液槽52内の溶解されたフォトレジストの濃度は、経時的に増加する。したがって、フォトレジスト剥離液槽52中のフォトレジスト剥離液Mは、溶解された溶解フォトレジストが一定濃度になったら、一部若しくは全部をフォトレジスト剥離液原液である新液と入れ替える。

【 0 0 3 6 】

本発明に係るフォトレジスト成分濃度測定装置10は、フォトレジスト剥離液槽52からフォトレジスト剥離液Mを取り出し、溶解されたフォトレジスト中の特定元素としての硫黄の量を測定し、再びフォトレジスト剥離液槽52に戻す。

40

【 0 0 3 7 】

なお、符号12iはフォトレジスト剥離液Mの吸入口であり、符号18oは溶解されたフォトレジスト中の硫黄量を測定したフォトレジスト剥離液Mをフォトレジスト剥離液槽52に戻す排出口である。

【 0 0 3 8 】

なお、図示していないが、硫黄の量を測定したフォトレジスト剥離液Mをフォトレジスト剥離液槽52に戻さずに系外に排出しても良い。

50

【 0 0 3 9 】

図 2 には、フォトレジスト成分濃度測定装置 1 0 の構成を示す。フォトレジスト成分濃度測定装置 1 0 は、フォトレジスト剥離液槽 5 2 内に連通した引出配管 1 2 と、前記引出配管 1 2 と、前記引出配管 1 2 内を通過するフォトレジスト剥離液 M を測定する測定部 1 4 と、フォトレジスト剥離液 M を前記フォトレジスト剥離液槽 5 2 にもどす戻し配管 1 8 を有する。

【 0 0 4 0 】

更に、前記測定部 1 4 内の前記フォトレジスト剥離液 M 中の特定された特定元素としての硫黄の量を測定する測定手段としての蛍光 X 線測定装置 2 0 と、前記蛍光 X 線測定装置 2 0 の硫黄量測定値から前記フォトレジスト剥離液 M 中のフォトレジスト成分濃度に算出する算出手段としての制御器 3 0 を有する。

10

【 0 0 4 1 】

引出配管 1 2 は、フォトレジスト剥離液槽 5 2 からフォトレジスト剥離液 M の一部を取り出す。また、引出配管 1 2 には、フォトレジスト剥離液 M を移送するためのポンプ 1 2 a が設けられている。ポンプ 1 2 a は、下流側に設けられる測定部 1 4 でフォトレジスト剥離液 M が支障なく取り扱えるような圧力で引出配管 1 2 中の圧力を調節する。

【 0 0 4 2 】

測定手段としての測定部 1 4 は、蛍光 X 線測定装置 2 0 がフォトレジスト剥離液 M 中の硫黄の量、すなわち硫黄量を測定するために、引出配管 1 2 に連続して設けられたものである。図 2 では、引出配管 1 2 に連続して設けられた部分である。蛍光 X 線測定装置 2 0 からの X 線をフォトレジスト剥離液 M に照射するため、測定部 1 4 は、X 線を透過する材料を用いている。

20

【 0 0 4 3 】

測定手段としての測定部 1 4 の形態は特に限定されるものではない。例えば、蛍光 X 線から見て X 線を透過する樹脂のパイプを測定部 1 4 として引出配管 1 2 に連通したり、引出配管 1 2 から一度フォトレジスト剥離液 M を貯留する測定容器を引出配管 1 2 に連続して設けるといった形態が考えられる。

【 0 0 4 4 】

本実施の形態では、引出配管 1 2 に連通した X 線を透過する配管（以後「透過配管」と呼ぶ。）2 4 で測定部 1 4 を構成した場合について説明する。

30

【 0 0 4 5 】

この構成では、透過配管 2 4 中を流れるフォトレジスト剥離液 M 中の硫黄量を測定する。透過配管 2 4 は、フォトレジスト剥離液で劣化しにくく、且つ、蛍光 X 線を透過する材料が用いられる。一例としてフッ素樹脂、ポリエステル、ポリプロピレン等が挙げられ、蛍光 X 線で硫黄を測定する際に蛍光 X 線が透過する材質で構成されている。

【 0 0 4 6 】

また、透過配管 2 4 全てが X 線の透過する材料で形成されていなくてもよい。つまり、X 線が照射され、蛍光 X 線は発生する部分だけ透過配管 2 4 とし、他の部分はステンレス鋼などの金属配管であってもよい。また、引出配管 1 2 の一部だけを X 線が透過する配管材料としてもよい。

40

【 0 0 4 7 】

なお、引出配管 1 2 から得たフォトレジスト剥離液 M を一度測定容器で受けて、測定容器内のフォトレジスト剥離液で硫黄量を測定してもよい。

【 0 0 4 8 】

透過配管 2 4 には戻し配管 1 8 が連通される。したがって、ポンプ 1 2 a によって、フォトレジスト剥離液槽 5 2 から吸い上げられたフォトレジスト剥離液 M は、引出配管 1 2 を通過し、透過配管 2 4 内を通り、戻し配管 1 8 中を介してフォトレジスト剥離液槽 5 2 に戻る。

【 0 0 4 9 】

測定手段としての蛍光 X 線測定装置 2 0 は、フォトレジスト剥離液 M 中の特定された特

50

定元素としての硫黄（S）を測定する。ポジ型フォトレジストは、感光剤のNQD（ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル）とノボラック樹脂で構成されている。

【0050】

感光されたNQDは、アルコール存在下ではインデンカルボン酸となり、アルカリ溶液に溶解する。するとノボラック樹脂同士の結合が切れ、感光されたフォトレジストはアルカリ溶液で剥離、溶解される。

【0051】

フォトレジスト剥離液Mは、フォトレジスト剥離液Mの原液である新液と、溶解したノボラック樹脂と、溶解し構造を変えたものも含む溶解したNQDで構成されている。溶解したノボラック樹脂と、溶解し構造を変えたものも含む溶解したNQDをフォトレジスト成分と呼ぶ。フォトレジスト成分は溶解した溶解フォトレジストである。

10

【0052】

これらのフォトレジスト成分、すなわち溶解フォトレジストは、全てが単一の形態ではなく、大きな塊であったり、溶解してノボラック樹脂の基本構造まで分解したものも含まれている。

【0053】

そして、フォトレジスト剥離液Mは循環するほど、新たなフォトレジスト成分が追加される。また、時間が経過するほど溶解した溶解フォトレジストであるフォトレジスト成分が分解して変化する。

【0054】

20

しかし、NQDに存在する硫黄の量は変化しない。したがって、フォトレジスト剥離液M中の硫黄の量を測定することで、フォトレジスト剥離液M中のフォトレジスト成分の濃度、すなわち、溶解した溶解フォトレジスト濃度を安定的に測定することができる。

【0055】

なお、ここで硫黄の量、すなわち硫黄量とは、硫黄の蛍光X線の強度を計測したものであってよい。つまり、硫黄量とは、硫黄の特性X線の強度（kcps）であってもよい。

【0056】

以上のように、本発明のフォトレジスト成分濃度測定装置は、フォトレジスト成分の中の硫黄をフォトレジスト成分の濃度、すなわち、溶解した溶解フォトレジスト濃度の指標として利用する。したがって、フォトレジスト剥離液中の成分に硫酸基が含まれていると、フォトレジスト成分の濃度を正確に計測することができない。

30

【0057】

すでに説明したように、フォトレジスト剥離液は、使用済みのフォトレジスト剥離液の一部を廃棄、あるいは排出し、残りにフォトレジスト剥離原液である新液又は再生液を継ぎ足しされて使用される場合が多い。

【0058】

フォトレジスト剥離原液に硫黄を含む場合は、現時点の硫黄量は、フォトレジスト成分に由来するものか、フォトレジスト剥離液自体に由来するものであるのか区別が付かなくなる。

【0059】

40

したがって、本発明に係るフォトレジスト成分濃度測定装置10は、フォトレジスト剥離液が硫黄元素を有しない材料だけで構成される場合に用いることができる。

【0060】

フォトレジストに含まれてフォトレジスト剥離原液は含有しない元素を特定し、その特定された特定元素のフォトレジスト剥離液中の濃度を測定するものである。

【0061】

これにより、元素そのものはフォトレジスト剥離液中で分解、あるいは変化しないので、フォトレジスト剥離液中に溶解した溶解レジストが分解しても、正確にフォトレジスト剥離液中の溶解した溶解レジスト濃度を求めることができるものである。

【0062】

50

蛍光 X 線測定装置 20 の検出部 20 a は、図 2 では、X 線照射部と受光部が 1 つになった物を示している。しかし、照射部と受光部は別々の構成であってもよい。

【0063】

蛍光 X 線測定装置 20 が測定したフォトレジスト剥離液 M 中の硫黄量を、濃度に換算するために、制御器 30 が備えられていてもよい。制御器 30 は、透過配管 24 中のフォトレジスト剥離液 M の流量と、蛍光 X 線測定装置 20 による硫黄測定量からフォトレジスト剥離液 M 中のフォトレジスト成分濃度を算出し、それを表示器 30 a に表示する。

【0064】

また、次のようにしてフォトレジスト成分濃度を算出してもよい。まず、フォトレジスト成分濃度が決まった校正液を透過配管 24 中に所定の流量で流す。そして、それを蛍光 X 線測定装置 20 で計測する。

【0065】

この計測によって、測定された硫黄量に対するフォトレジスト成分濃度の検量線が求まる。この検量線に基づいてフォトレジスト剥離液 M 中のフォトレジスト成分濃度を算出してもよい。

【0066】

制御器 30 はフォトレジスト成分濃度が一定値に達したら、他の機器へ信号を送信する送信線 30 b を有していてもよい。フォトレジスト剥離液 M のフォトレジスト成分濃度が一定値に達したら、フォトレジスト剥離液槽 52 中のフォトレジスト剥離液 M の全部若しくは一部を入れ替えるためである。

【0067】

以上の構成を有するフォトレジスト成分濃度測定装置 10 の動作について動作を説明する。フォトレジスト剥離液 M は引出配管 12 を通ってフォトレジスト成分濃度測定装置 10 に移送される（図 1 参照）。

【0068】

ポンプ 12 a で引出配管 12 内の内圧を調整し、フォトレジスト剥離液 M は、透過配管 24 に送られる。透過配管 24 を通過したフォトレジスト剥離液 M は、戻し配管 18 を通って、フォトレジスト剥離液槽 52 にもどされる。

【0069】

蛍光 X 線測定装置 20 は、制御器 30 の指示で透過配管 24 中に流れるフォトレジスト剥離液 M 中の硫黄の量を測定する。そして測定値は制御器 30 に通知される。

【0070】

制御器 30 は、予め用意されていた検量線を用いて、フォトレジスト剥離液 M 中の硫黄濃度を算出する。したがって、このような動作をする制御器 30 は算出手段といってよい。算出された硫黄濃度は、表示器 30 a に表示される。また、他の機器への信号として送信される（30 b）。

【0071】

以上のように、本発明に係るフォトレジスト成分濃度測定装置 10 は、フォトレジスト剥離液原液が含有せず溶解フォトレジストが含有する、例えば、フォトレジスト中の硫黄原子に基づいてフォトレジスト剥離液 M 中のフォトレジスト成分濃度を測定するので、フォトレジスト剥離液 M 中の溶解レジスト成分が分解し、経時変化し、あるいはおおよび色味が変化しても正確な濃度測定を行うことが出来る。

【実施例】

【0072】

以下にフォトレジスト成分を蛍光 X 線測定装置で測定した実験結果を示す。分析装置としては、株式会社リガク製の走査型蛍光 X 線分析装置（ZSX Primus II）を用いた。

【0073】

フォトレジスト剥離液は、MEA（モノエタノールアミン）19%、BDG（ジエチレングリコールモノブチルエーテル）60%、水 21% の組成のものを用いた。何れの材料

10

20

30

40

50

も硫黄元素を含んでいない。

【0074】

サンプルのフォトレジスト成分としては、ノボラック樹脂を用いたポジ型フォトレジストを感光後、乾燥・粉末にしたものを用いた。硫黄を特定元素とした。

【0075】

<実験方法>

フォトレジスト剥離液に対し、サンプルのフォトレジスト成分（粉末）を溶解し、0.1、0.3、0.6、1.0 wt %の擬似フォトレジスト剥離液を作成した。そして、上記分析装置でそれぞれの擬似フォトレジスト剥離液の、硫黄のみのX線（K線）強度を測定した。結果を図3に示す。

10

【0076】

図3において、横軸は溶解フォトレジストの濃度であるフォトレジスト成分の濃度（「PR添加濃度 [wt %]」）と示した。）であり、縦軸は蛍光X線の強度（「X線強度 (cps)」）と示した。）である。

【0077】

図3を参照して、剥離液に対するフォトレジスト添加濃度と硫黄（S）に由来するX線強度には、0.1 wt %以下の低濃度から、1.0 wt %の高濃度まで、広いレンジで正の高い相関があった。また、同じサンプルを1週間放置して、再測定したところ、変化は見られなかった。

【0078】

20

このグラフは、予めフォトレジスト成分の濃度、すなわち溶解した溶解フォトレジストの濃度がわかったフォトレジスト剥離液の硫黄の量を蛍光X線で測定した結果である。これは算出手段としての検量線として利用することができる。

【0079】

フォトレジスト成分の濃度、すなわち溶解した溶解フォトレジストの濃度がわからないフォトレジスト剥離液の硫黄の量を蛍光Xで測定した場合、X線強度からフォトレジスト成分の濃度を逆に求めることができる。

【0080】

これは濃度を算出するといってもよい。なお、検量線は、図3のようなグラフでなくても、数値データからなるテーブルであってもよい。

30

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明に係るフォトレジスト成分濃度測定装置は、フォトリソグラフィを用いた微細加工を行う際のフォトレジスト剥離工程に好適に利用することができる。

【符号の説明】

【0082】

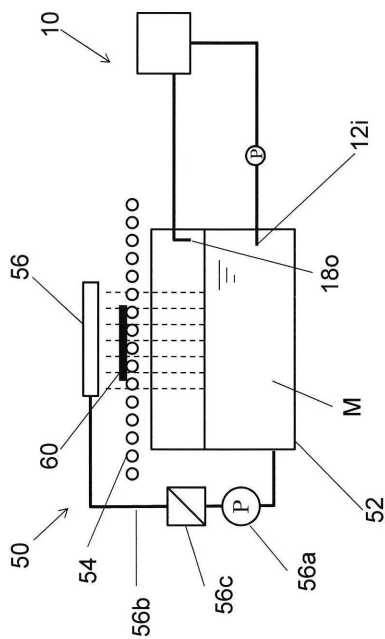
- 10 フォトレジスト成分濃度測定装置
- 12 引出配管
- 12a ポンプ
- 12i 吸入口
- 14 測定部
- 18 戻し配管
- 18o 排出口
- 20 蛍光X線測定装置
- 20a 検出部
- 24 透過配管
- 30 制御器
- 30a 表示器
- 30b 送信線
- 50 フォトレジスト剥離装置

40

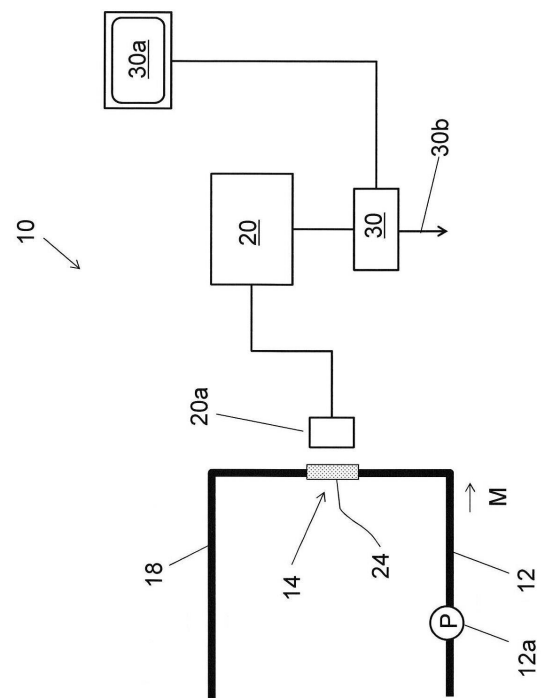
50

- 5 2 フォトリソスト剥離液槽
- 5 4 コンベア
- 5 6 シャワー
- 6 0 被処理物
- 5 6 a ポンプ
- 5 6 b シャワー配管
- 5 6 c フィルタ
- M フォトリソスト剥離液

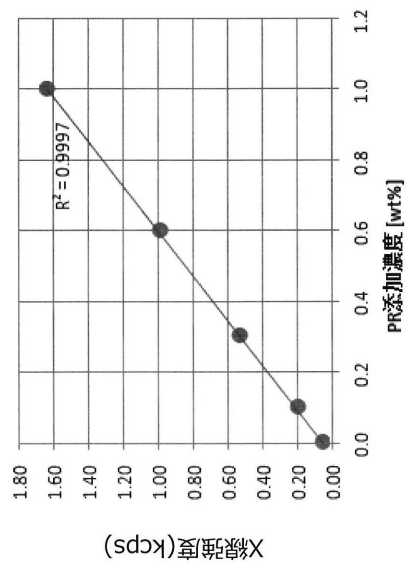
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 鬼頭 佑典

大阪府吹田市垂水町3丁目2番33号 パナソニック環境エンジニアリング株式会社内

審査官 植木 隆和

(56)参考文献 特開2005-191030(JP,A)

特表2005-535780(JP,A)

特開2015-162659(JP,A)

特開2000-58411(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

G03F 7/42